

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-278979

(43)Date of publication of application : 16.11.1988

(51)Int.Cl.

C09D 3/82

(21)Application number : 62-113532

(71)Applicant : SANRUUKU:KK

GURASUMITSUKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 12.05.1987

(72)Inventor : KUBO TETSUJIRO

KOBAYASHI NOBUTAKA

NAKAMURA KATSUHIKO

(54) COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition which can give a noncrazing film excellent in heat resistance and adhesion, by dissolving two specified silanols and colloidal silica in a lower aliphatic alcohol of a limited water content and hydrolyzing the silanols by adding an acid to the solution.

CONSTITUTION: 50W95wt.% $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ is mixed with 50W5wt.% $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$, and the obtained mixture is further mixed with 5W50wt.% based on this mixture, colloidal silica. The resulting mixture is dissolved in a lower aliphatic alcohol containing water in an amount necessary to hydrolyze $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ and $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ to a degree of hydrolysis of 100W80% for each. the pH of the resulting solution is controlled to 3W6 by the addition of an acid (e.g., acetic acid), whereupon $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ and $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ are hydrolyzed to give the purpose coating composition comprising a lower aliphatic alcohol solution of a partial hydrolyzate of the silanols formed by hydrolysis.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

⑫ Int. Cl.

C 09 D 3/82

識別記号

PMV

庁内整理番号

7224-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 組成物

⑮ 特 願 昭62-113532

⑯ 出 願 昭62(1987)5月12日

⑰ 発 明 者 久 保 哲 治 郎

東京都渋谷区渋谷2丁目5-12-408

⑱ 発 明 者 小 林 信 隆

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央4丁目36番17号301 株式会社サンルーク内

⑲ 発 明 者 中 村 勝 彦

東京都墨田区業平2丁目18番8号 グラスミック工業株式会社内

⑳ 出 願 人 株式会社 サンルーク

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央4丁目36番17号301

㉑ 出 願 人 グラスミック工業株式

東京都墨田区業平2丁目18番8号

会社

㉒ 代 理 人 弁理士 宮 本 隆 司

明 細 書

1 発明の名称

組成物

2 特許請求の範囲

(1) 式 $\text{CH}_n\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ と式 Si

$(\text{CH}_3\text{O})_4$ を共に水分量が加水分解率

100%~80%に必要な量に限定された水

分量を含む低級脂肪族アルコール・水溶液

に混合溶解せしめ、加水分解により生成さ

れるシラノールの部分縮合物の低級脂肪族

アルコール・溶液であるアルコール性組成

物であり、この組成物に含まれるシラノー

ルの50~95%(重量)が

$\text{CH}_n\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ であり、残りが

$\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ である。さらに、この

シラノールの合計量の5~50%のコロイ

ド状シリカを含み、この液状組成物が 3.0

~ 6.0のPHを示すに必要な酸を含むこと

を特長とする組成物。

(2) 式 $\text{CH}_n\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ と式 Si

$(\text{CH}_3\text{O})_4$ を共に低級脂肪族アルコー

ル・水溶液に混合溶解せしめ、加水分解に

より生成されるシラノールの部分縮合物の

低級脂肪族アルコール・溶液であるアルコ

ール性組成物であり、この組成物に含まれ

るシラノールの50~90%(重量)が

$\text{CH}_n\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ であり、残りが

$\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ である。さらに、この

シラノールの合計量の10~30%のコロ

イド状シリカを含み、この液状組成物が

4.0~ 6.0のPHを示すに必要な酸を含む

ことを特長とする特許請求の範囲第1項に

記載の組成物。

(3) 酸が、酢酸であることを特徴とした特許

請求の範囲第1項または第3項に記載の組

成物と製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光学的に透明な、耐熱性、耐水性、耐塩水性、耐酸性、耐酸性、等に優れた硬い表面保護に役立つ緻密な膜をつくる塗料組成物に関するものである。特に、対象となる被塗被基材は、各種金属、プラスチック等広い範囲におよび具体的な目的としては、鉄、アルミ、銅合金、等の酸化防止、例えて言えば、反射面の保護反射効果の維持、空調機器等の熱交換器の酸性雨、塩水等からの保護、純鉄製品の酸化防止、アクセサリー商品や建築金具等の美観維持、アルミサッシ等の表面保護等、その用途は広い。

(従来の技術)

本発明に関する先行技術では、式 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ のシラノールのアルコール・水溶液中コロイド状シリカの分散系を含むものが提案されている(ダウ・コーニング社、特許公報 昭52-39691)。

(発明が解決しようとする問題点)

この方法で作られる組成物はアルコール・水性

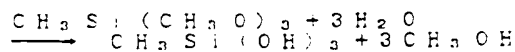
としては撥水性として現れる)等が複雑に作用して、膜表面に局部的なゲル化部分を多く発生、視覚的には斑点を呈し、通常「ブツ」と称されるものを数多く作る。これはこのような組成の塗料組成物においては避けられない基本的な現象である。この「ブツ」と称する局部的なゲル部分は一方においては、膜を形成する過程において生ずる膜の収縮によるひびわれ、また基材との密着の低下を防ぐ役割を果たしている。

この多くの局部的なゲル部が収縮のとき生じる内部応力を遮断、分散するため、ビシクルに顔料添加したような効果を生む。この代わりに、表面の「ブツ」は、大きなピンホールを形成して、表面保護性を劣化し、その上に製品の美観を著しく損なう結果になっている。また、保存性も悪くて25度で48時間程度である。この理由のために、この先行技術は現在まで殆ど実用化されていない。

(問題点を解決するための手段)

本発明に係る組成物は、以上の問題点に鑑み

であり、水を含んでいることを容認していることが後で述べるような致命的な欠陥を塗膜に生じることになった。 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ を加水分解によって $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ にするのに必要な水分量は次の式から算出される。



136gの $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ を加水分解するのに必要な水 ($3\text{H}_2\text{O}$) は54gである。加水分解完了に於いてこの水は全てメタノールに転化している。この先行技術による塗膜は他のものに比べひびわれが生じにくく、また、密着性がよい。

しかし、シラノールの共溶剤が、メタノール、イソブтилアルコール等と水から成り、このうち水が40~70%を占めていることから、この加水分解に必要な量に比べて過剰な水の存在と、シリカコロイド粒子の表面活性、さらによく知られている CH_3 基の示す水との非親和性、(膜特性

で、これを以下のごとくにして解決した。すなわち、本発明がこの先行技術と大きく相違する点の一つは、組成物に水が含まれていないことである。つまり、本発明にかかる組成物はアルコール・水溶液ではなく、アルコール溶液であると言うことである。また、この条件を守りながら膜のひびわれを防ぎ、基材との密着度を良好にし、さらに表面保護に必要な膜厚を作る役割をするためのシリカのコロイドを必要量加えていると言う点である。

シリカのコロイド粒子は通常水分散系として市販され、シリカの含有量は20%程度である。このために必要量のコロイドシリカを含有せしめようとすると、加水分解に必要な水分量を大きく越える。本発明に於いてはこの点に配慮して、メタノール分散系のシリカゾル(市販のものは固形量30%)を用い、メタノール量は共溶剤中のアルコールの一部と考え、加水分解に必要な水は必要なだけの水量または水分散系コロイダルシリカ液中の水分量を利用することにより、必要量のコロ

イド量を任意に加えることが出来た。

以下に、本発明に係る組成物と製造方法の具体的な構成を詳細に述べる。

まず、これは式 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_n$ と式 $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ を共に加水分解に必要な量の水量を越えない(100~80%加水分解率)低級脂肪族アルコール・水溶液に混合溶解せしめる。これは、加水分解により生成されるシラノールの部分重合物の低級脂肪族アルコール・溶液であるアルコール性組成物であって、この組成物に含まれるシラノールの50~95%(重量)が $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n$ であり、残りが $\text{Si}(\text{OH})_4$ である。さらに、このシラノールの合計量の5~50%のコロイド状シリカを含み、この液状組成物が3.0~6.9のPHを示すに必要な酸を含むものである。

(作用)

ここで、本発明の新規な組成物を構成する物質の果たす役割、またその構成比率等における制限条件の理由等を述べる。シラノールの主成分とし

て $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n$ を用いる理由であるが、分子構造上の特長は Si に直接結合している CH_3 基の存在である。この CH_3 は、加水分解によっても影響を受けず、そのまま残って $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n$ の Si と結合する。この CH_3 が残っているために、組成物に造膜性を付与している。これがなければ、強い膜は出来ず、膜は容易に粉末化する。このことは、 $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ のみの造膜性の弱さで明らかである。

この $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n$ が膜を作る力の基本になっている。 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n$ は、 CH_3 を備えている点でシリコン樹脂の一つと考えられる。

コロイド状シリカの分散系を含有せしめる理由は、セメントの壁や床を作るときにセメントに混入する砂の役割を考えれば分かり易い。

シリカのコロイド粒子は、通常10~30 μm のものが用いられるが、粒子表面は活性化された状態にあり、水酸イオン(OH^-)と結合し、陰

電荷を帯び、お互いに反発し合い、結合、凝集することなく溶液中で安定した均一な分散系を保っている。

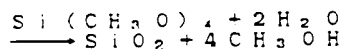
仮に、このシリカのコロイド粒子と $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n$ だけである場合は、この $(\text{OH})_n$ はコロイド粒子と結合してコロイド粒子を取り巻き包み込むが、その外側に CH_3 基の皮が出来てコロイド粒子のみかけ上の大きさは大きくなって、 CH_3 基の皮は結合力を弱いものにする。これは CH_3 基を含んだ、発水性の強い塗膜が充分熱せられて、 $\text{Si}-\text{O}$ と CH_3 基で成り立った場合、シラノールをベースにした塗膜は付着しない。このように重ね塗りが出来ない事実を見ても分かる。

このような結合力の弱い部分の存在は局部的に大きなピンホールを作ることになり、均一で緻密な膜を作ることに反する。このためには、シリカコロイドの周辺を $\text{Si}(\text{OH})_4$ で包み、 CH_3 基の皮のような部分を出来ないようにすることである。すでに良く知られていることであるが、

$\text{Si}(\text{OH})_4$ が、シリカコロイドと強く結合するゆえに、これが可能になるのである。

因みに、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の加水分解は、次の式で表される。

したがって、152gの $\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$ を100%加水分解するに必要な水の量は36gである。



以上で、

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_n$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ およびメタノールシリカゾルおよび水性シリカゾルのそれぞれ役割は明らかである。残りの酸は、急速なゲル化を抑制する緩衝触媒であり、この酸は、酢酸の使用が実用上好ましい。その他のイソブтилアルコール等のアルコール類は、加水分解により発生するメタノールやメタノールシリカゾル等から入ってくるメタノールと一つになって水を含まない共凝縮を形成し、その量によってシラノール

であることが好ましく、特に透明な被覆を得たい場合には平均粒径が約 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。本発明のチタニア微粒子としては、四酸化チタン等を加熱分解して得られるチタニア微粉末を使用できるが、チタン塩の加水分解物を酸で凝固する方法やその他の公知の方法で得られるチタニアゾルを用いることが好ましい。特に、本出願人が先に出願した特願昭62-252953号出願の明細書に記載した方法で得られるチタニアゾルは、透明性に優れ、 $\text{pH}2\sim11$ の範囲で安定であり、有機溶媒との混和性も良好であるので、本発明のチタニア微粒子供給源として好適である。ちなみに、従来のチタニアゾルは一般にアルカリ性領域では不安定であるので、これを被覆用組成物のチタニア源に使用する場合、組成物を酸性に保持しなければならないが、天然大理石は酸に侵されるので、このような組成物は天然大理石被覆用には使用できない。

チタニア微粒子の配合割合は、シリカ微粒子の場合と同様、(a)成分の量を $(\text{R Si O}_2)_x +$

は、 $10\sim30\text{wt}\%$ 程度である。また、本発明の被覆用組成物には、その使用目的に応じてタレ止め剤、湿潤剤、硬化剤、レベリング剤等の塗料一般に使用される適当量の添加剤が配合可能である。基材への塗工は、スプレー、ロールコーター、ハケ塗り等任意の手段で行うことができ、塗工後は自然乾燥するか、あるいは約 400°C 以下の温度で加熱乾燥することで、基材表面に目的の被覆を形成させることができる。被覆の厚さは約 $1\sim5\mu$ であれば、その被覆に所期の性能を発揮させることが可能である。

【発明の効果】

本発明の被覆用組成物は、従来の類似品と比較して長期間安定であるばかりでなく、基材との密着性、被覆の耐擦傷性、耐熱水性、耐光性、耐酸性等の各点に優れ、特に天然大理石の保護膜としては、大理石との密着性及び酸化物質による汚染に対する耐入性で優れた効果を発揮する。

【実施例】

Si O_2)で算出した場合に於いて、その100重量部当り $0.02\sim15$ 重量部、好ましくは $0.05\sim10$ 重量部の範囲にある。0.02重量部未満ではチタニアを添加した効果が発現せず、15重量部を越えると、組成物がゲル化又は凝集するなど安定性が低下し、塗膜の透明性も低下する。天然大理石被覆用に組成物を使用する場合は、シリカ微粒子と同様、チタニア微粒子の含有量が多くなると、塗膜が白化する不都合が生ずるので、天然大理石を対象とする被覆用組成物にあっては、チタニア微粒子の配合量を上記の算出基準で1.5重量部以下とするのがよい。

本発明の被覆用組成物の分散媒は、一般に本発明のアルコキシシラン化合物を部分縮合物に加水分解するに際して使用された有機溶媒である。従って、この分散媒には少量の水の共存が許される。被覆用組成物中の(a)成分の量は、形成させようとする被覆の厚さや組成物の塗工方法を勘案して任意に選ぶことができるが、標準的には、本発明の被覆用組成物の固形分濃度

実施例1

モノメチルトリメトキシシラン100gと、テトラメトキシシランの部分縮合物(平均分子量470、三菱化成製の「メチルシリケート51」)37gと、イソプロピルアルコール130gを混合し、充分攪拌した。これに $0.4\text{wt}\%$ の酢酸水溶液151gを添加し、 50°C で60分間加熱した。こうして得た部分縮合物を 25°C まで冷却した後、平均粒径 $12\mu\text{m}$ のシリカ粒子がイソプロピルアルコールに分散した SiO_2 濃度 $30\text{wt}\%$ のシリカゾル(旭化成工業製の「OSCAL」)を21g添加して被覆用組成物(A)を調製した。

実施例2～4

組成物(A)の調製において、シリカゾルの配合量及びシリカ粒子の平均粒径を変化させた以外は、実施例1と同様にして表1に示す被覆用組成物(B)、(C)、(D)を調製した。

実施例5

平均粒径 $30\mu\text{m}$ の TiO_2 粒子がイソプロピルアルコールに分散した TiO_2 濃度 $10\text{wt}\%$ のチタニアゾル

変化(成製) 30gを用意し、これらを30分間攪拌しながら混合する。

さらに、メタノールシリカゾル(SiO₂ 30%) (日産化学製)を100g加え30分間攪拌しながら混合する。以上により出来る液をA液とする。

蒸留水(市販) 50gとイソプロピルアルコール(市販) 250gを30分間よく攪拌しながら混合する。これに、氷醋酸を添加しPHを4.5に調整する。これを、B液とする。

このAとBの2液を混合する。この混合は、A液をよく攪拌しながらB液を徐々に加え、加え終わってから30分間攪拌する。この攪拌時に発熱反応を示し、液温は約40℃を示す。このようにして得られた液を密封し、室温25℃で5日間貯蔵し、その後アルミニウム板、銅板、ステンレススチール板等を用い(いずれも50×150×0.2mm)をディッピングによって表面に塗膜を作り25℃の空气中に10分間水平に放置する。

つぎに、空気温度200℃の加熱炉中に入れて、

つぎに、コロイダルシリカ水分散液(SiO₂ 20%) (日産化学製)を62.5g(この内50gが水)とイソプロピルアルコール200gを攪拌しながら混合し、氷醋酸を加え、PHを4.5に調整する。これをB液とした。

A、B両液を攪拌混合する。この混合は、A液よく攪拌しながらB液を加え、その後30分間攪拌する。この熱成は25℃で5日間行った。こうしてできた物をテストしたところ、以下のとき大変良い効果が認められた。

- (a) 実験例その1と同様に発熱反応を示した。
- (b) この液を用いて実験例その1と同様なテストをしたところ、同様な良好な結果を得た。

(発明の効果)

本発明に係る組成物は、以上の如き構成に為した故に、以下のとき大きな効果が生じた。

すなわち、この組成物をつくるに必要な原料等はすでに他の目的の為に大量製造市販されているもので足りるため比較的安価であり、また、この組成物をつくること自体特別高価な製造設備や

30分後に取り出す。かようにして出来た物は、以下のとき非常に良好な効果が認められた。

(a) これらの試験片について、まずセロテープテストおよびこばん目テストによる密着度試験を行ったがいずれも良好であった。

(b) JIS規格による塩水噴霧テストを500時間行ったが、全て良好であった。

(c) 表面硬度は、鉛筆硬度H7~8を示した。

(d) 外観検査で、いわゆる「ブツ」の発生は見られなかった。

(e) 膜厚は平均約5ミクロンであった。

(f) 空气中で300℃にて10分間加熱したが、表面は酸化による変色を示さなかった。塗膜を作らなかった。銅板は、赤銅色に代わり、つぎに黄白色になった。

実験例その2

まず、実験例その1で用いたと同じ

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_3$ を70g、

$\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_3$ を30gを用意し、これらを攪拌しながら混合しA液とした。

複雑な工程、高度な技術を必要としないものである。

そして、ひびわれや「ブツ」のない、基材との密着性の良い、すでに述べた優れた物性を備えた塗膜を作ることの出来る組成物であり、それが容易に製造可能となった。

特許出願人

株式会社 サンルーク

グラスミック工業株式会社

代理人

弁理士 宮本隆司